

## 液体ラマン線の絶対強度と水素結合効果

著者	阿部 直道
号	566
発行年	1978
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/24101">http://hdl.handle.net/10097/24101</a>

氏名・（本籍）	あ 阿	べ 部	なお 直	みち 道
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理博第	566	号	
学位授与年月日	昭和53年3月24日			
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当			
研究科・専攻	東北大学大学院理学研究科 （博士課程）化学専攻			
学位論文題目	液体ラマン線の絶対強度と水素結合効果			
論文審査委員	（主査） 教授 伊藤 光 男 教授 篠野 昌 弘	教授 中川 一 朗 助教授 茅 幸 二		

## 論文目次

第一章	序	論
第二章	液体のラマン線の絶対強度測定	
第三章	メタノール，エタノール，水のラマン線強度に及ぼす水素結合の影響	
第四章	メタノール，エタノール，水の alkali halide 溶液におけるラマン線強度の変化	
第五章	総	括

# 論文内容要旨

## 第一章 序 論

ラマンスペクトルは従来、分子構造の解析手段として用いられ、主にラマン線の振動数にのみ注目が払われてきた。しかし、近年多くの理論、実験的事実からラマン線強度が分子の電子励起状態の性質と密接に関係していることが示され、ラマン線の振動数のみでなく、その強度も研究の対象とされるようになった。特に励起光を分子の電子吸収帯に近づけたとき、特定のラマン線の強度が著しく増大する、いわゆる共鳴ラマン効果は、ラマン線強度と電子励起状態との関係を端的に示すものとして多くの研究がなされている。

これらの研究に不可欠なのは基準となるべき種々の励起波長におけるラマン線の絶対強度である。気体のラマン線の絶対強度については、 $H_2$  分子の回転ラマン線を強度標準として用いることにより、可視及び紫外の励起波長に対してその絶対強度が求められている。しかし液体については、このような適当な標準がなく、しかも実験上の困難のため、可視光励起によるいくつかの測定例が知られているに過ぎない。そこで本研究では液体の絶対強度を求める簡便な方法を考案し、数種の分子種について、514.5 nm, 337.1 nmの励起波長における液体ラマン線の絶対強度を求めた。またこの結果に基づき、凝集系での水素結合がラマン線強度に及ぼす影響について、電子励起状態との関連において検討した。

## 第二章 液体のラマン線の絶対強度測定

ここでは気体のラマン線の絶対強度に局所場の補正を施すことによって、対応する液体のラマン線の絶対強度を求めた。局所場の効果によるラマン線強度変化については、Mironeによる次のような式が提出されている。

$$\frac{S_{sol}}{S_{gas}} = \left[ \frac{n^2 + 2}{(n/n_s)^2 + 2} \right]^4 \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $S_{sol}$ ,  $S_{gas}$  はそれぞれ溶液、気体のラマン線強度、 $n_s$  は溶液の屈折率、 $n$  は散乱分子の純液体の屈折率である。(1)式で  $n_s = n$  とすると、液体と気体の強度比に対する式が得られる。

$$\frac{S_{liq}}{S_{gas}} = \left[ \frac{n^2 + 2}{3} \right]^4 \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $S_{liq}$  は液体ラマン線強度である。また、(1), (2)式から次の式が得られる。

$$\frac{S_{sol}}{S_{liq}} = \left[ \frac{3}{(n/n_s)^2 + 2} \right]^4 \dots\dots\dots (3)$$

以上の式は散乱分子にかかる電場に対する補正を表わし、散乱分子自身が分子間相互作用等のため変化する効果は考慮されていない。したがって上述の式はすべての分子に適用できるわけで

はない。特定の分子，特定のラマン線に対するこれらの式の適用性は種々の溶液で，そのラマン線強度を測定し，強度変化が(3)式で説明できるかどうかで実験的に判定される。

ここではシクロヘキサン分子を選び，その  $802\text{ cm}^{-1}$  のラマン線について  $514.5\text{ nm}$ ， $337.1\text{ nm}$  の励起光を用いて，シクロヘキサンの種々の溶液，濃度について，純液体との強度比を測定した。その結果，用いた溶媒，濃度及び励起波長にかかわらず，シクロヘキサンの  $802\text{ cm}^{-1}$  ラマン線の強度変化は(3)式に従っていることが確められた。このことはこのラマン線については(2)式を用いて，気体の絶対強度から液体の絶対強度を求めることが保証されたことになる。気体のラマン絶対強度の測定値を用いて求めたシクロヘキサンの  $802\text{ cm}^{-1}$  ラマン線の絶対強度（微分散断面積）は次のようになる。

$$\begin{array}{ll} 514.5\text{ nm exc.} & 8.29 \times 10^{-30}\text{ cm}^2\text{str}^{-1} \\ 337.1\text{ nm exc.} & 59.4 \times 10^{-30}\text{ cm}^2\text{str}^{-1} \end{array}$$

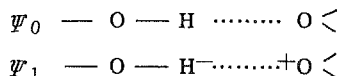
こうして，絶対強度が得られたシクロヘキサン液体の  $802\text{ cm}^{-1}$  ラマン線を標準として，ベンゼン液体，クロロホルム液体のラマン線の絶対強度を測定した。測定されたベンゼン液体の  $992\text{ cm}^{-1}$  ラマン線の絶対強度は加藤らの測定値と良い一致を示した。したがって，ここで用いた方法は充分信頼できることが確められた。

### 第三章 メタノール，エタノール，水のラマン線強度に及ぼす水素結合の影響

メタノール，エタノール，水の気体と液体のラマン線の絶対強度を  $514.5\text{ nm}$ ， $337.1\text{ nm}$  の励起波長で測定した。測定の結果，メタノールの  $\nu\text{ CO}$  ラマン線，水の  $\delta\text{ OH}$  ラマン線及びすべての分子の  $\nu\text{ OH}$  ラマン線が液体で，局所場の効果から期待されるよりも大きな強度増大を示すことが分った。これらの分子はいずれも液体で水素結合を作るので，これらの強度変化は水素結合によるものと解釈される。

水素結合形成に伴うラマン線強度変化を考えるには分子の電子励起状態の変化を考慮しなくてはならない。水素結合の結合力としては静電気力と同時に電荷移動力も重要であることがすでに実験，理論的研究から指摘されている。このことは水素結合に伴ってCT励起状態が出現することを意味しており，事実その観測例も知られている。メタノール，エタノール，水の水素結合体でもこのようなCT励起状態が存在すると考えると，この状態はラマン散乱過程の新たな中間状態として関与するはずである。

CT理論に従って次の2つの共鳴構造を考える。



$\Psi_0$ ， $\Psi_1$  はそれぞれ no bond structure，CT structure である。 $\Psi_1$  は電子供与体分子の酸素の lone pair orbital から OH の  $\delta^*$  antibonding orbital へ電子が移った状態である。 $\delta^*$  orbital の反結合性から  $\Psi_1$  は OH 結合を弱め，その結合距離を伸ばす働きを

持つ。ここでCT励起状態では $\Psi_1$ 、基底状態では $\Psi_0$ が主な構造であるから、CT励起状態ではOH結合距離は基底状態に比べて伸びていると考えられる。

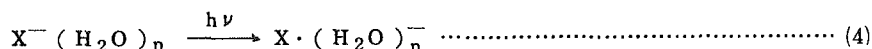
一方、Albrechtらのラマン線強度の理論によると全対称振動ラマン線の強度には、平衡核配置が、その振動座標に沿って基底状態とずれている励起状態が主に寄与するとされている。またその寄与は基底状態との間の遷移モーメントが大きい程大きい。CT吸収は一般に強度が大きいので、上の考察から水素結合体のCT励起状態は $\nu$  OHラマン線の強度に大きな寄与をするものと考えられる。

このような考え方はメタノールの $\nu$  CO、水の $\delta$  OH各ラマン線に関しても可能で、結局、液体における $\nu$  OH、 $\nu$  CO、 $\delta$  OHラマン線の強度増大は水素結合によって生じるCT励起状態の加成的な寄与によるものとして定性的に説明される。

#### 第四章 メタノール、エタノール、水の alkali halide 溶液におけるラマン線強度の変化

メタノール、エタノール、水の水素結合体のCT励起状態についての情報は得られていないので、第三章に述べた解釈を直接検証することは難しい。そこでCTスペクトルが知られていて同じ分子を含む系として、ハロゲンイオンのメタノール、エタノール、水の溶液を選んで、ラマン線強度変化を比較した。

ハロゲンイオン水溶液は約 200 nm 付近に強い吸収を示し、この吸収は次式で表わされるように、ハロゲンイオンから水への電荷移動による吸収とされている。



また、メタノール、エタノール溶液についても同様なスペクトルが知られている。

(4)式で表わされるような電荷移動は、ハロゲンイオンの *p* orbital から溶媒の OH  $\delta^*$  anti-bonding orbital の線形結合で表わされる orbital へ起ると考えられ、このCT励起状態は水素結合体のものと非常に似通っている。したがって、ハロゲンイオン溶液では、水素結合の場合と同様な溶媒分子のラマン線強度変化が期待される。

測定はメタノール、エタノールの LiI 溶液、水の種々の alkali halide 溶液について行った。用いた励起波長はメタノール、エタノール溶液の場合は 514.5 nm、水溶液の場合は 514.5 nm と 337.1 nm である。測定結果から LiI 溶液ではメタノール、エタノールの  $\nu$  OH ラマン線が選択的な強度増大を示すことが分った。また水の  $\delta$  OH、 $\nu$  OH ラマン線は alkali halide 溶液中で大きな強度増大、及び励起波長依存性の増大を示した。この変化はハロゲンイオンの種類に依存し、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>の順に大きくなる。一方、CT励起の強度及び波長も Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>の順で大きくなり、この対応から、観測されたラマン線強度変化は、CT励起状態の寄与によると考えられる。またこのことは、絶対強度の励起波長依存性の定量的な解析からはっきりと

結論づけられた。

## 第五章 総 括

気体のラマン線の絶対強度に局所場の補正を施して、シクロヘキサン液体の  $802\text{ cm}^{-1}$  ラマン線の絶対強度を求めた。この結果に基づき、メタノール、エタノール、水の気体と液体のラマン線の絶対強度を測定したが、いずれの分子においても  $\nu$  OH ラマン線が液体中で大きな強度増大を示すという結果を得た。この強度変化は、水素結合によって生じる CT 励起状態の寄与によるものとして解釈した。この問題に関連して、CT スペクトルの知られているハロゲンイオンのメタノール、エタノール、水の溶液について溶媒のラマンスペクトル変化を調べた。その結果、水素結合の場合と同様な強度変化が見られ、また同時に強度の励起波長依存性についても著しい変化が見られた。これらの変化は励起波長依存性の解析から、CT 励起状態の寄与によるものと結論された。このことは、上述の水素結合によるラマン線強度変化に対する解釈を支持するものである。

## 論文審査の結果の要旨

阿部直道提出の論文は液体ラマン線の絶対強度の測定法の開発、及びこの測定法にもとづく種々の水素結合液体のラマン線強度に及ぼす水素結合効果を論じたものである。

第一章序論においては、液体ラマン線の絶対強度が液体分子の電子状態の理解に不可欠であることを述べ、その測定法の確立が極めて重要な意味をもつことを強調している。とくに異なる励起波長における絶対強度は凝集系での水素結合の分子論的理解に導くことに注目し、本論文の目的を述べている。

第二章においては、液体ラマン線の絶対強度の新しい測定法を提案し、これを種々の液体に適用している。分子間相互作用が弱い液体に対しては、気体ラマン線の絶対強度に局所場の補正を行うことによって液体の絶対強度が求められるはずである。局所場の効果については、Mironeによって提出された式があり、このMironeの式が適用できる標準の液体ラマン線としてシクロヘキサン液体の  $802\text{ cm}^{-1}$  が最適であることを見出した。この検証にもとづいて、気体ラマン線の絶対強度の測定値に局所場の補正を行いシクロヘキサン液体の絶対強度を  $514.5\text{ nm}$ ,  $337.1\text{ nm}$  の2つの励起波長について求めた。こうして得られたシクロヘキサン液体のラマン線を外部標準とすることによって、任意の液体ラマン線の絶対強度を求めることができる。この方法で得られたベンゼン液体の  $992\text{ cm}^{-1}$  ラマン線の絶対強度は既知の測定値と良い一致を示し、ここで用いた方法の信頼性が証明された。

第三章においては、第二章で述べた測定法を用いて、代表的な水素結合液体である水、メタノール、エタノール液体のラマン線の絶対強度を測定している。その結果、これら分子のO-H伸縮振動ラマン線の強度が局所場の効果から期待されるよりも大きな強度増大を示すことを見出し、この強度増大が水素結合による効果であるとし、電荷移動理論にもとづいて定性的説明を行った。

第四章においては、水素結合形成によるラマン線の強度増大を定量的に理解する目的で、エタノール、メタノール、水のアルカリハライド溶液のラマン線の絶対強度及びその励起波長依存性を詳しく調べた。これらの液体では電荷移動吸収帯が知られており、水素結合に対する電荷移動説を検証することができる。測定結果の定量的解析から、これらの分子のO-H伸縮振動、O-H変角振動ラマン線の水素結合形成による強度増大は電荷移動電子状態からの寄与であることがはっきり結論され、水素結合に対する電荷移動理論を支持する重要な証拠を与えた。

以上、阿部直道提出の論文は液体ラマン線の絶対強度の新測定法の開発、及び水素結合液体のラマン線強度の原因を詳しく研究したものであり、ラマン分光学的研究分野に大きな寄与をなしたものである。これは著者が独立して研究活動を行うために必要な高度の研究能力と学識をもつことを示している。よって、阿部直道提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。